

B 01 J 23/70

C 02 F 1/58 G 21 F 9/12



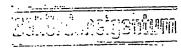
DEUTSCHES PATENTAMT

- (2) Aktenzeichen:
- Ø Anmeldetag:
- (43) Offenlegungstag:

P 31 19 707.8 18. 5. 81 2. 12. 82

① Anmelder:

Kraftwerk Union AG, 4330 Mülheim, DE



(72) Erfinder:

Brunner, Angelika, Ing. (grad.), 8500 Nürnberg, DE; Jankowski, Lydia, Dipl.-Ing.; Bege, Dietmar, 8520 Erlangen,

Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum Zersetzen von Hydrazin

Zur Eliminierung von Hydrazin aus wäßrigen Lösungen kann man Aktivkohle als Katalysator verwenden. Diese hat jedoch nur eine geringe Wirkung, so daß der Abbau des Hydrazins erhebliche Zeit erfordert. Gemäß der Erfindung ist die Aktivkohle mit Kupfer- und Eisenionen von 1 bis 20% dotiert. Dies verbessert die Katalysatorwirkung, so daß auf die bisher verwendeten Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden kann. Die Erfindung kommt insbesondere für die Wasserbehandlung in Kernkraftwerken in Frage. (31 19 707)

- 5/ - VPA 81 P 9 2 2 9 DE

## Patentansprüche

- 1. Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum Zersetzen von Hydrazin, dadurch gekennzeich net, daß die Aktivkohle mit Kupfer- und Eisenionen in Gewichtsmengen von 1 bis 20 % oo dotiert ist.
- Aktivkohlekatalysator nach Anspruch 1, d a d u r c h
  g e k e n n z e i c h n e t, daß die Aktivkohle etwa
   doppelt so viel Kupfer wie Eisen enthält.
- 3. Verfahren zum Herstellen eines Aktivkohlekatalysators nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß handelsübliche Aktivkohle in einer niedrigprozentigen wäßrigen Lösung von etwa gleichen Teilen Eisen (II)-Sulfat und Kupfersulfat gerührt wird, daß dann eine niedrigprozentige Hydrazin-Wasser-Lösung zugegeben wird, in der die Aktivkohle weiterhin gerührt wird, daß die Aktivkohle dann abgesiebt und mit chemisch inaktivem Wasser gespült wird und daß die Aktivkohle dann bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e 25 k e n n z e i c h n e t, daß die Aktivkohle jeweils etwa 1/2 Stunde oder mehr gerührt wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle im Umluft-30 verfahren bis 100°C oder mehr getrocknet wird.
- 6. Verfahren zur Verwendung der Aktivkohle nach Anspruch 1 oder 2 zur Zersetzung von Hydrazin, dadurch gekennte zugabe von Wasserstoffperoxid oxidiert wird.

KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT Unser Zeichen VPA 81 P 9 2 2 9 DE

5 Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum Zersetzen von Hydrazin

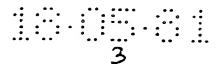
Aktivkohle wird in der Chemie verfahrenstechnisch in vielfacher Weise eingesetzt. Man kann sie unter anderem auch zum Abbau von Hydrazin verwenden, das zur Konditionierung von Wasser- und Dampfkreisläufen in Kraftwerken eingesetzt wird, dann aber beseitigt werden muß, weil Hydrazin toxisch ist und deswegen nur in geringem Umfang in das Abwasser gelangen darf. Die Katalysatorwirkung der Aktivkohle bei der Hydrazinzersetzung ist jedoch gering.

Es ist auch bekannt, hydrazinhaltige Gewässer durch Oxidation, zum Beispiel Wasserstoffperoxid, zu entgif20 ten oder das Hydrazin darin durch Katalysatormassen zu zersetzen. Hierbei zeigen zum Beispiel Ruthen oder Palladium zwar gute Wirkungen, diese Edelmetalle sind jedoch teuer; sie sind deshalb nur begrenzt einsetzbar, zumal bei der Behandlung radioaktiver Wässer eine Aktivierung des Katalysators auftritt, die einer weiteren Verwendung entgegensteht.

Ziel der Erfindung ist eine Verbesserung der Wirkungsweise der Aktivkohle als Katalysator, damit sie insbeson-30 dere zur Behandlung hydrazinhaltiger radioaktiver Wässer eingesetzt werden kann.

Gemäß der Erfindung ist die Aktivkohle mit Kupfer- und Eisenionen in Gewichtsmengen von 1 bis 20 0/00 dotiert.

Sm 2 Hgr / 8.5.1981



- 2 - VPA 81 P9229 DE

Daraus ergibt sich eine erhebliche Steigerung der Katalysatorwirkung. Ausgedrückt als Hydrazinzersetzungsrate ist die Katalysatorwirkung etwa doppelt so groß oder noch größer im Vergleich zur Wirkung normaler Aktivkohle.

Jedenfalls zeigte sich Aktivkohle nach der Erfindung in einem Laborversuch sogar dem handelsüblichen Palladiumharzkatalysator einer chemischen Großfirma überlegen.

Vorzugsweise enthält die Aktivkohle etwa doppelt so viel Kupfer wie Eisen. Eine bei Versuchen bewährte Dotierung besitzt einen Gehalt von 2,5 mg Eisen und 5 mg Kupfer auf 1 g Aktivkohle.

Zur Herstellung eines Aktivkohlekatalysators nach der Erfindung kann man vorteilhaft so vorgehen, daß han-15 delsübliche Aktivkohle in einer niedrigprozentigen wäßrigen Lösung von etwa gleichen Teilen Eisen (II)-Sulfat und Kupfersulfat gerührt wird, daß dann eine niedrigprozentige Hydrazin-Wasser-Lösung zugegeben wird, 20 in der die Aktivkohle weiterhin gerührt wird, daß die Aktivkohle dann abgesiebt und mit chemisch inaktivem Wasser Deionatgespült wird und deß die Aktivkohle dann bei erhöhter Temperatur getrocknet wird. Die Aktivkohle kann jeweils etwa eine halbe Stunde oder mehr gerührt werden, 25 zum Beispiel in der Weise, daß die Eisen- und Kupfersulfatlösung eine Stunde gerührt wird, während das weitere Rühren nach der Zugabe der Hydrazinlösung noch etwa eine halbe Stunde dauert.

Das Aussieben der behandelten Aktivkohle kann auch in der Form erfolgen, daß die Lösung aus dem Behandlungsbehälter abgelassen wird. Dies gilt besonders für den Fall, daß die Kohle in dem gleichen Behälter getrocknet werden soll. Zum Trocknen eignet sich besonders das Umluftverfahren mit Temperaturen von 100°C oder mehr, zum Beispiel 120°C.

3 - VPA 81 P 9 2 2 9 DE

## Ausführungsbeispiel

100 g handelsübliche Aktivkohle werden mit 1 l einer Lösung, die pro Liter 5 g Eisen (II)-Sulfat und 4 g
5 Kupfersulfat enthält, eine Stunde gerührt. Anschließend werden 500 ml einer 5%igen Hydrazinlösung in Wasser zugefügt, und die Mischung wird zur Reduktion der Metallionen eine weitere halbe Stunde gerührt. Die Aktivkohle wird dann über einem Sieb von der Lösung getrennt, durch Spülen mit Deionat von lose anhaftenden Metallhydroxiden befreit und bei 120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Der Schwermetallgehalt der trockenen Aktivkohle wurde analytisch bestimmt. Ein Gramm Kohle enthalten 2,5 Milligramm Eisen und 5 Milligramm

Die Wirkungsweise ergibt sich aus dem Vergleich mit bekannten Katalysatoren anhand der beiliegenden Figur. In dem Diegramm ist auf der Ordinate die Hydrazinkonzentration einer wässerigen Hydrazinlösung im ppm. aufgetragen. Die Abszisse zeigt einmal die Zahl n der Durchsätze durch die verwendeten Katalysatoren (10 bis 40 mal); zum anderen ist auf der Abszisse die Reaktionszeit T in Stunden aufgetragen.

Die Kurve 1 zeigt den Hydrazinabbau unter Verwendung von normaler, d.h. nicht erfindungsgemäß behandelter Aktiv-kohle. Man erkennt, daß auch nach achtstündiger Reaktion, entsprechend enem 40-maligen Durchsatz, noch etwa 1/3 des Hydrazins in der Lösung verblieben ist.

Die Kurve 2 zeigt die Wirkung eines handelsüblichen Palladiumharzkatalysators. Hier ist der Hydrazingehalt nach acht Stunden bei 40maligem Durchsatz fast auf Null abgesunken.

25

30

35



VPA 81 P 9 2 2 9 DE

Wie die Kurve 3 zeigt, gelingt mit der erfindungsgemäßen Aktivkohle des Ausführungsbeispiels eine noch stärkere Hydrazinzersetzung. Der Nullwert des Hydrazingehalts wird bereits nach etwas mehr als vier Stunden, d.h. in fast der halben Zeit im Vergleich zu dem handelsüblichen Palladiumkatalysator erreicht.

Die als Kurve 4 dargestellte Abbaurate eines RuthenKatalysators bringt zwar noch bessere Werte, die einer
nochmaligen Halbierung der Abbauzeit auf den Wert Null
entsprechen. Der dazu eingesetzte Ruthenkatalysator ist
jedoch erheblich teuerer. Hinzu kommt, daß er für den
Fall einer radioaktiven Kontaminierung weniger gut zu
beseitigen ist als die erfindungsgemäße Aktivkohle,
weil diese unter Berücksichtigung der notwendigen Vor-

sichtsmeßnahmen bis auf einen geringen Rest verbrannt werden kann. Nur für diesen Rest ist dann die sichere Lagerung radioaktiver Stoffe vorzusehen.

Die verbesserte Katalysatorwicklung kann man nicht nur für die als Ausführungsbeispiel der Wicklungsweise eingegebene katalytische Hydrazinzersetzung nutzen, sondern auch für andere chemische Vorgänge. Erprobt ist zum Beispiel die katalytisch induzierte Oxidation des Hydrazins Wasserstoffperoxid, die gegenüber den bekannten, allein auf Oxidation beruhenden Verfahren wesentlich beschleunigt wird.

6 Patentansprüche

1 Figur

Leerseite

Nummer:
Int. Cl.<sup>3</sup>:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

١.

3 1 1 9 7 0 7 31 19 707 B 01 J 23/70 18. Mai 1981 2. Dezember 1982

